

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

X
3-9, 12

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319054

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C08F220/06
C08F220/26
C08F290/06
// C04B103:30
C04B103:32

(21)Application number : 11-303803

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 26.10.1999

(72)Inventor : YUASA TSUTOMU
NAGARE KOICHIRO
KAWAKAMI HIROKATSU
HIRATA TAKESHI

(30)Priority

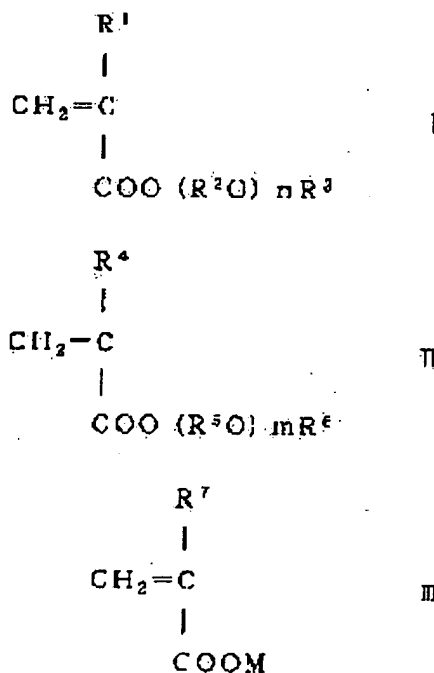
Priority number : 11061329 Priority date : 09.03.1999 Priority country : JP

(54) CEMENT ADDITIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an additive capable of effectively decreasing air entrainment and having excellent fluidity holding property by containing a copolymer obtained by copolymerizing 2 kinds of polyalkylene glycol ester monomers, a carboxylic acid monomer and other monomers copolymerizable therewith in a specific ratio.

SOLUTION: The cement additive contains the copolymer obtained by copolymerizing 0.0-4 wt.% (expressed by % hereafter) polyalkylene glycol ester monomer expressed by formula I, 5-96.99% polyalkylene glycol ester monomer expressed by formula II, 94.99-3% carboxylic acid monomer expressed by formula III and 0-50% other monomer polymerizable therewith. As other monomer, one containing 0.01-30 wt.% hydrophobic monomer having ≤ 20 MPa^{1/2} solubility parameter to a monomer mixture is preferable. In the formula, each of R^{1,4,7} expresses H or methyl group, each of R^{2,5} and R^{3,6} expresses a 2-18C oxyalkylene, each of R^{3,6} is a 1-30C hydrocarbon, each of (m) and (n) expresses 2-300 and M expresses H, a 1-2-valent metal, NH₄ or an organic amine.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

文献 5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319054

(P2000-319054A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000.11.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	F 4 J 0 2 7
C 0 8 F 220/06		C 0 8 F 220/06	E 4 J 1 0 0
220/28		220/28	
290/06		290/06	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-303803	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
(22) 出願日	平成11年10月26日 (1999.10.26)	(72) 発明者	湯浅 務 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内
(31) 優先権主張番号	特願平11-61329	(72) 発明者	流 浩一郎 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内
(32) 優先日	平成11年 3 月 9 日 (1999.3.9)	(72) 発明者	川上 浩克 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社 日本触媒内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セメント添加剤

(57) 【要約】

【課題】 効果的に空気連行性を低減でき、かつ優れた流動性を有するセメント添加剤を提供することにある。

【解決手段】 単量体中のオキシアルキレン基の50モル%以上が炭素数3～18のオキシアルキレン基である単量体 (I)、単量体中のオキシアルキレン基の50モル%以上がオキシエチレン基である単量体 (II)、カルボン酸単量体 (III) および必要であれば共重合可能な単量体 (IV) を共重合して得られたセメント添加剤。

1

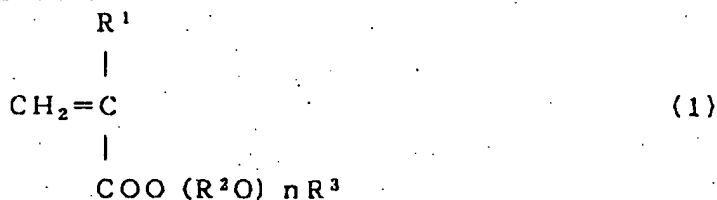
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の一般式(1)

*【化1】

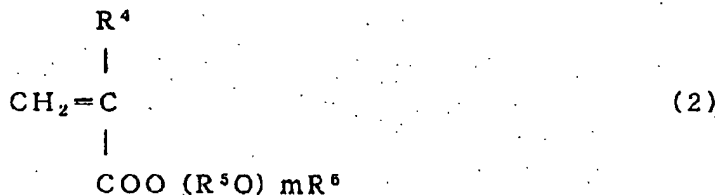
*



(但し、式中R¹は水素又はメチル基を表す。R²Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上は炭素数3～18のオキシアルキレン基である。炭素数2～18のオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加して※

※いても良い。R¹は炭素数1～30の炭化水素基を表し、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり2～300の数を表す。)で示されるポリアルキレングリコールエステル単量体(1)0.01～4重量%、下記の一般式(2)

【化2】



(但し、式中R⁴は水素又はメチル基を表し、R⁵Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上はオキシエチレン基であり、またオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良く、R⁶は炭素数1～3 ★

★0の炭化水素基を表し、mはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり2～300の数を表す。)で示されるポリアルキレングリコールエステル単量体(11)5～96.99重量%、下記の一般式(3)

【化3】



(R⁷は水素またはメチル基を表し、Mは水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示されるカルボン酸単量体(111)94.99～3重量%、およびこれらの単量体と共重合可能なその他の単量体(1V)0～50重量%(但し、(1)、(11)、(111)および(1V)の合計は100重量%である。)を含む単量体混合物(K)を重合して得られた共重合体(A)を含有してなるセメント添加剤。【請求項2】上記その他の単量体(1V)は、溶解性パラメーターδが20MPa^{1/2}以下である疎水性単量体(V)を、単量体混合物(K)の0.01～30重量%含むものであることを特徴とする請求項1に記載のセメント添加剤。

【請求項3】少なくとも空気連行剤、及び請求項1～2のいずれか1項に記載のセメント添加剤を含んでなるセメント混和剤。

【請求項4】上記単量体混合物(K)を用いて重合するに際し、単量体混合物(K)中に重合開始剤を投入する

ことにより行われる請求項1～2のいずれか1項に記載のセメント添加剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセメント添加剤に関する。さらに詳しくは、効果的に空気連行性を低下させ、且つ優れた流動保持性を有するセメント添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】1981年にコンクリート構造物の早期劣化が社会問題化して以来、コンクリート中の単位水量を減らしてその施工性と耐久性を向上させることが強く求められてきた中で、セメント配合物の品質、性能に多大なる影響を与えるセメント混和剤に対する技術革新が盛んに行われている。

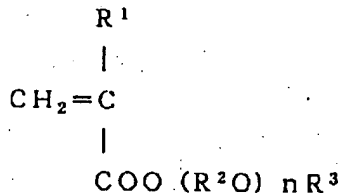
【0003】特にポリカルボン酸系セメント分散剤につ

いては、従来のナフタレン系などのセメント分散剤に比べて高い減水性能を発揮するため、高性能AE減水剤と

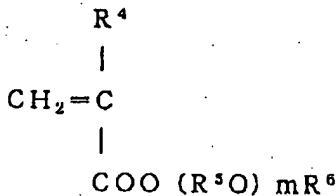
して多くの提案がある。しかしながら、これらポリカルボン酸系セメント添加剤は、空気連行性が高く、しかも連行空気量が経時的に変化してその変動を抑えることが難しい故に所望のコンクリート強度を得難いという欠点があった。そこで空気連行性の低い高性能A E減水剤の開発が各混和剤メーカーで精力的に行われている。特開平6-298557号にはポリエチレングリコールモノエステル単量体(A)、ポリプロピレングリコールモノエステル単量体(B)、不飽和カルボン酸単量体(C)を重合して得られた重合体が提案されている。しかしながら、特開平6-298557号のようなポリプロピレングリコール鎖とポリエチレングリコール鎖を別々に重合体に導入した重合体では、効果的に空気連行性を低減し、且つ優れた流動性を有するまでには到っていないのが現状である。

【0004】

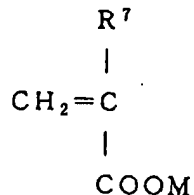
【発明が解決しようとする課題】発明が解決しようとする問題点は、以上のように従来のポリカルボン酸系分散*



【0009】(但し、式中R¹は水素又はメチル基を表す。R¹Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上は炭素数3~18のオキシアルキレン基である。炭素数2~18のオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R²は炭素数1~30の炭



【0011】(但し、式中R¹は水素又はメチル基を表し、R¹Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、そのオキシアルキレン基の50モル%以上はオキシエチレン基であり、またオキシアルキレン基が2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良く、R⁴は炭素数1~30の炭化水素基を表し、mはオキシアル★



*剤が、連行空気量の低減についてはまだ不十分である点にある。したがって、空気連行性が低く、且つ優れた流動性を有するセメント添加剤を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、0.01~4重量%と少量の炭素数3~18のオキシアルキレン基を50モル%以上有するオキシアルキレン基と多量のオキシエチレン基が50モル%以上有するオキシアルキレン基の両オキシアルキレン基を重合体に導入することにより、空気連行性が低く、且つ優れた流動保持性を持つことを見出し、本発明を完成させた。

【0006】即ち、本発明は下記<1>~<5>に示すセメント添加剤およびセメント添加剤の製造方法である。

【0007】<1>下記の一般式(1)

【0008】

【化4】

(1)

※化水素基を表し、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり2~300の数を表す。)で示されるポリアルキレングリコールエステル単量体(I)0.01~4重量%、下記の一般式(2)

【0010】

【化5】

(2)

★キレン基の平均付加モル数であり2~300の数を表す。)で示されるポリアルキレングリコールエステル単量体(II)5~96.99重量%、下記の一般式

(3)

【0012】

【化6】

(3)

【0019】本発明で用いられる一般式(1)で示されるポリアルキレングリコールエステル単量体(1)としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、2,3-ジメチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-1-ブタノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数1~30の脂肪族アルコール類、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、イソブレンアルコール等の炭素原子数3~30のアルケニル基を有するアルコール類、シクロプロパノール、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等の炭素原子数3~30の環状アルコール類、フェノール、メチルフェノール、ノニルフェノール、ベンジルアルコール等の芳香族アルコール類等のいずれかに、

(但し、炭素数3～18のアルキレンオキシド付加モル数は2～300の範囲である)と、(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。具体例としては、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリプロピレングリコールポリエチレングリコール)(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリプロピレングリコールポリブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリプロピレングリコールポリエチレングリコール)(メタ)アクリレート、エトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリプロピレングリコールポリブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、エトキシ(ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、プロポキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロポキシ(ポリプロピレングリコールポリエチレングリコール)(メタ)アクリレート、プロポキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロポキシ(ポリブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、プロポキシ(ポリプロピレングリコールポリブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、プロポキシ(ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ブトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ブトキシ(ポリプロピレングリコールポリエチレングリコール)(メタ)アクリレート、ブトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ブトキシ(ポリブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ブトキシ(ポリプロピレングリコールポリブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ブトキシ(ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ペントキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペントキシ(ポリプロピレングリコールポリエチレングリコール)(メタ)アクリレート、ペントキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペントキシ(ポリブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)

10

20

30

40

50

モノ(メタ)アクリレート、ペンタデカノキシ(ポリブ
ロビレングリコールポリブチレングリコールポリエチレ
ングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ヘキサデカ
ノキシポリブロビレングリコールモノ(メタ)アクリレ
ート、ヘキサデカノキシ(ポリブロビレングリコールポ
リエチレングリコール)(メタ)アクリレート、ヘキサ
デカノキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリ
レート、ヘキサデカノキシ(ポリブチレングリコールポ
リエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ヘ
キサデカノキシ(ポリブロビレングリコールポリブチレ
ングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ヘキサデカ
ノキシ(ポリブロビレングリコールポリブチレングリコ
ールポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレ
ート、ヘプタデカノキシポリブロビレングリコールモノ
(メタ)アクリレート、ヘプタデカノキシ(ポリブロビ
レングリコールポリエチレングリコール)(メタ)アクリ
レート、ヘプタデカノキシポリブチレングリコールモノ
(メタ)アクリレート、ヘプタデカノキシ(ポリブチ
レングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)
アクリレート、ヘプタデカノキシ(ポリブロビレングリ
コールポリブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレ
ート、ヘプタデカノキシ(ポリブロビレングリコールポ
リブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ
(メタ)アクリレート、オクタデカノキシポリブロビレ
ングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタデカノ
キシ(ポリブロビレングリコールポリエチレングリコー
ル)(メタ)アクリレート、オクタデカノキシポリブチ
レングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクタデカ
ノキシ(ポリブチレングリコールポリエチレングリコー
ル)モノ(メタ)アクリレート、オクタデカノキシ(ポリ
ブロビレングリコールポリブチレングリコール)モノ
(メタ)アクリレート、オクタデカノキシ(ポリブロビ
レングリコールポリブチレングリコールポリエチレン
グリコール)モノ(メタ)アクリレート、ノナデカノキシ
ポリブロビレングリコールモノ(メタ)アクリレート、
ノナデカノキシ(ポリブロビレングリコールポリエチレ
ングリコール)(メタ)アクリレート、ノナデカノキシ
ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オ
クタデカノキシ(ポリブチレングリコールポリエチレン
グリコール)モノ(メタ)アクリレート、ノナデカノキシ
(ポリブロビレングリコールポリブチレングリコー
ル)モノ(メタ)アクリレート、ノナデカノキシ(ポリ
ブロビレングリコールポリブチレングリコールポリエチ
レングリコール)モノ(メタ)アクリレート、シクロペ
ントキシポリブロビレングリコールモノ(メタ)アクリ
レート、シクロペントキシ(ポリブロビレングリコール
ポリエチレングリコール)(メタ)アクリレート、シク
ロペントキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリ
レート、シクロペントキシ(ポリブチレングリコール
ポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、

シクロペントキシ(ポリブロビレングリコールポリブチ
レングリコール)モノ(メタ)アクリレート、シクロペ
ントキシ(ポリブロビレングリコールポリブチレングリ
コールポリエチレングリコール)モノ(メタ)アクリレ
ート、シクロヘキソキシポリブロビレングリコールモノ
(メタ)アクリレート、シクロヘキソキシ(ポリブロビ
レングリコールポリエチレングリコール)(メタ)アクリ
レート、シクロヘキソキシポリブチレングリコールモノ
(メタ)アクリレート、シクロヘキソキシ(ポリブチ
レングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)
アクリレート、シクロヘキソキシ(ポリブロビレングリ
コールポリブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレ
ート、シクロヘキソキシ(ポリブロビレングリコールポ
リブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ
(メタ)アクリレート、アリルオキシポリブロビレング
リコールモノ(メタ)アクリレート、アリルオキシ(ポリ
ブロビレングリコールポリエチレングリコール)(メ
タ)アクリレート、アリルオキシポリブチレングリコー
ルモノ(メタ)アクリレート、アリルオキシ(ポリブチ
レングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)
アクリレート、アリルオキシ(ポリブロビレングリコー
ルポリブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレ
ート、アリルオキシ(ポリブロビレングリコールポリブ
チレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)
アクリレート、メタリルオキシポリブロビレングリコー
ルモノ(メタ)アクリレート、メタリルオキシ(ポリブ
ロビレングリコールポリエチレングリコール)(メタ)
アクリレート、メタリルオキシポリブチレングリコー
ルモノ(メタ)アクリレート、メタリルオキシ(ポリブチ
レングリコールポリエチレングリコール)モノ(メタ)
アクリレート、メタリルオキシ(ポリブロビレングリコ
ールポリブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレ
ート、メタリルオキシ(ポリブロビレングリコールポリ
ブチレングリコールポリエチレングリコール)モノ(メ
タ)アクリレート(但し、〔 〕内のポリアルキレン
グリコールはランダム状に付加していてもブロック状に付
加していてもよい。)などのアルコキシポリ(炭素数2
~18のアルキレングリコール;但し、アルキレングリ
コールの50モル%以上は炭素数3~18のアルキレン
グリコールである)(メタ)アクリルエステル類を挙げ
ることができる。

【0020】単量体(1)は0.01~4重量%の範囲
で用いることができ、充分な空気連行性と優れた流動性
を得るには0.1~3.5重量%の範囲が好ましく、さ
らに好ましくは0.2~3重量%の範囲、さらに好まし
くは0.3~3.2重量%の範囲、さらに好ましくは
0.5~3重量%の範囲である。また、単量体(1)が
0.01重量%未満では充分な空気連行性の低減はでき
ない。単量体(1)が4重量%を超える場合、重合体の
水溶性が低下し、流動性が低下する。

【0021】アルコキシポリオキシアルキレングリコールの末端の炭化水素基は炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基などの炭化水素基を用いることができる。空気連行性の低減と優れた分散性を発現させるためには好ましくは炭素数1~25の範囲の炭化水素基、さらに好ましくは炭素数4~25の炭化水素基、さらに好ましくは炭素数6~22の炭化水素基、さらに好ましくは炭素数8~20の炭化水素基である。また、これらの炭化水素基の中でも直鎖状飽和炭化水素基、分岐状飽和炭化水素基、直鎖状不飽和炭化水素基、分岐状不飽和炭化水素基を用いることが好ましい。また、炭素数が30以上の炭化水素基では疎水性が強すぎるために良好な分散性を得ることができない。

【0022】炭素数2~18のアルキレンオキシドの全付加モル数は2~300モルであり、そのオキシアルキレン基の50モル%以上は炭素数3~18のオキシアルキレン基であり、さらに炭素数3~18のオキシアルキレン基の付加モル数は2~300モルである。炭素数3~18のオキシアルキレン基は炭素数2~18のアルキレンオキシドの全付加モル数に対して、50~100モル%の範囲である。十分な空気連行性の低減のためには、好ましくは炭素数3~18のオキシアルキレン基は60~100モル%の範囲であり、さらに好ましくは70~100モル%の範囲であり、さらに好ましくは80~100モル%の範囲である。また、炭素数2~18のアルキレンオキシドの全付加モル数に対して、炭素数3~18のオキシアルキレン基が50モル%未満の場合、親水性が強くなり十分に空気連行性を低減することができない。また、十分な空気連行性の低減のためには、炭素数3~18のオキシアルキレン基の付加モル数は2~300モルの範囲であり、好ましくは5~200モルの範囲であり、さらに好ましくは5~100モルの範囲であり、さらに好ましくは5~50の範囲であり、さらに好ましくは10~50の範囲である。炭素数3~18のオキシアルキレン基の付加モル数が2未満では、十分に空気連行性を低減することができない。

【0023】炭素数3~18のアルキレンオキシド付加部分としてはプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシドのようなアルキレンオキシドを用いることができる。好ましくは炭素数3~8のアルキレンオキシド付加物を用いるのが好ましい。さらに好ましくは、炭素数3~4のプロピレンオキシド、ブチレンオキシド付加物を用いるのがより好ましい。また、炭素数3~18のアルキレンオキシド付加部分としては炭素数3~18のアルキレンオキシドの1種または2種以上用いることができる。2種以上用いる場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態でも用いることができる。

また、アルキレンオキシドが炭素数3~18アルキレンオキシドの1種または、2種以上とエチレンオキシドを用いる場合、その付加形態はランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態でも用いることができる。また、オキシアルキレン基中にエチレンオキシドを含有する場合、(メタ)アクリル酸とのエステル結合部分にブロック上に付加していることが空気連行性の低減、(メタ)アクリル酸とのエステル化の生産性の向上の点から好ましい。なお、ポリアルキレングリコールエステル単量体(1)は1種または2種以上用いることができる。

【0024】ポリアルキレングリコールエステル単量体(1)としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数1~30の脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素原子数3~30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール(ベンジルアルコール)、メチルフェノール(クレゾール)、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール(キシレノール)、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等のベンゼン環を有するアルコール類、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール等の炭素原子数3~4のアルケニル基を有するアルコール類のいずれかに、炭素数2~18のアルキレンオキシド基を2~300モル付加し、かつエチレンオキシドの平均付加モル数が全体の平均付加モル数の50%以上であるアルコキシポリアルキレングリコール類と、(メタ)アクリル酸とのエステル化物である。具体例としては、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、メトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、メトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、エトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、エトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロポキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メ

50

{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリ
コル}モノ(メタ)アクリレート、デカノキシ{ポリエチ
レングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)
ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ウン
デカノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリ
レート、ウンデカナノキシ{ポリエチレングリコール
(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレ
ート、ウンデカノキシ{ポリエチレングリコール(ポ
リ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、
ウンデカノキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロ
ピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ
(メタ)アクリレート、ドデカノキシポリエチレングリ
コールモノ(メタ)アクリレート、ドデカナノキシ{ボ
リエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}
モノ(メタ)アクリレート、ドデカノキシ{ポリエチレ
ングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メ
タ)アクリレート、ドデカノキシ{ポリエチレングリコ
ール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレング
リコール}モノ(メタ)アクリレート、トリデカノキシ
ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ト
リデカナノキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロ
ピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、トリデ
カノキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレング
リコール}モノ(メタ)アクリレート、トリデカノキシ
{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコー
ル(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレ
ート、テトラデカノキシポリエチレングリコールモノ
(メタ)アクリレート、テトラデカナノキシ{ポリエチ
レングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ
(メタ)アクリレート、テトラデカノキシ{ポリエチレ
ングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メ
タ)アクリレート、テトラデカノキシ{ポリエチレング
リコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチれ
ングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ペンタデカ
ノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレー
ト、ペンタデカナノキシ{ポリエチレングリコール(ポ
リ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレー
ト、ペンタデカノキシ{ポリエチレングリコール(ポ
リ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、
ペンタデカノキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プ
ロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ
(メタ)アクリレート、ヘキサデカノキシポリエチレン
グリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘキサデカナノ
キシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリ
コール}モノ(メタ)アクリレート、ヘキサデカノキシ
{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコー
ル}モノ(メタ)アクリレート、ヘキサデカノキシ{ボ
リエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール
(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレー
ト、ヘプタデカノキシポリエチレングリコールモノ(メ

タ) アクリレート、ヘプタデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ヘプタデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ヘプタデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、オクタデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、オクタデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、オクタデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ノナデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ノナデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ノナデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、ノナデカノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、シクロペンタキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、シクロペンタキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、シクロペンタキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、シクロペンタキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、シクロヘキソキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、シクロヘキソキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、シクロヘキソキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、フェノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、フェノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、フェノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、フェノキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、(メタ) アリルオキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、(メタ) アリルオキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレート、(メタ) アリルオキシ (ポリエチレングリ

コール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール) モノ (メタ) アクリレートなどのアルコキシ (ポリエチレングリコール (ポリ) (炭素数2~18のアルキレングリコール; 但し、アルキレングリコールの50モル%以上はエチレングリコールである) (メタ) アクリルエステル類を挙げることができる。

【0025】単量体 (I I) は5~96、99重量%の範囲で用いることができ、優れた流動性を得るには50~95重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは60~92重量%の範囲である。また、単量体 (I I) が5重量%未満、96、99重量%を超える場合は十分な流動性を得ることができない。

【0026】アルコキシ (ポリエチレングリコール) の末端の炭化水素基は炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基などの炭化水素基を用いることができる。優れた分散性を発現させるためには炭素数1~20の炭化水素基の範囲が好ましく、さらに炭素数1~10の炭化水素基の範囲が好ましく、さらに炭素数1~3の炭化水素基の範囲が好ましく、さらに1~2の炭化水素基が好ましい。また、優れた材料分離防止性能の発現のためには炭素数4~20の範囲の炭化水素基が好ましく、さらに好ましくは炭素数4~5の範囲の炭化水素基が好ましい。また、これらの炭化水素基の中でも直鎖状飽和炭化水素基、分岐状飽和炭化水素基、直鎖状不飽和炭化水素基、分岐状不飽和炭化水素基を用いることが好ましい。また、炭素数が30以上の炭化水素基では疎水性が強すぎるために良好な分散性を得ることができない。

【0027】炭素数2~18のアルキレンオキシドの全平均付加モル数は2~300モルであり、そのオキシアルキレン基の50モル%以上はオキシエチレン基であり、さらにオキシエチレン基の平均付加モル数は2~300モルである。オキシエチレン基は炭素数2~18のアルキレンオキシドの全平均付加モル数に対して、50~100モル%の範囲であり、優れた流動性のためには、好ましくはオキシエチレン基は60~100モル%の範囲であり、さらに好ましくは70~100モル%の範囲であり、さらに好ましくは80~100モル%の範囲である。また、炭素数2~18のアルキレンオキシドの全平均付加モル数に対して、オキシエチレン基が50モル%未満の場合、親水性が乏しくなり優れた流動性を得ることができない。また、優れた流動性の発現のためには、オキシエチレン基の平均付加モル数は5~300モルの範囲であり、好ましくは10~250モルの範囲であり、さらに好ましくは20~150モルの範囲である。オキシエチレン基の平均付加モル数が2未満では、セメント粒子を分散させるに十分な親水性、立体障害が得られないので優れた流動性を得ることができない。オキシ

エチレン基の平均付加モル数が300を超える場合、単量体の重合性が低下して好ましくない。

【0028】炭素数3～18のアルキレンオキシド付加部分としてはプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシドのようなアルキレンオキシドを用いることができる。好ましくは炭素数3～6のアルキレンオキシド付加物を用いるのが好ましい。さらに好ましくは、炭素数3～4のプロピレンオキシド、ブチレンオキシド付加物を用いるのがより好ましい。また、炭素数3～18のアルキレンオキシド付加部分としては炭素数3～18のアルキレンオキシドの1種または2種以上用いることができる。2種以上用いる場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態でも用いることができる。また、エチレンオキシドと炭素数3～18アルキレンオキシドの1種または、2種以上を用いる場合、その付加形態はランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態でも用いることができる。なお、ポリアルキレングリコールエステル単量体(ⅠⅠ)は1種または2種以上用いることができる。

【0029】カルボン酸単量体(ⅠⅠⅠ)としては、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩または有機アミン塩等がある。これらの1種または2種以上を用いることができる。セメント分散性能、モルタル混練性能の向上の面からはアクリル酸およびその一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩または有機アミン塩等を用いることが好ましい。

【0030】単量体(ⅠⅠⅠ)は3～94.99重量%の範囲で用いることができ、優れた流動性を得るには5～49.9重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは8～38.8重量%の範囲である。また、単量体(ⅠⅠⅠ)が3重量%未満および94.99重量%を超える場合は十分な流動性を得ることはできない。

【0031】必要に応じて、単量体(Ⅰ)、(ⅠⅠ)、(ⅠⅠⅠ)以外の単量体(ⅠⅣ)を0～50重量%を導入することができる。単量体(ⅠⅣ)としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩などの不飽和ジカルボン酸類、又はそれらの無水物；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～22個のアルコールとのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～22のアミンとのハーフアミド、ジアミド；これらのアルコールやアミンに炭素数2～4のオキシアルキレンを1～300モル付加させたアルキルポリアルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～300のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエ

テル；マレアミン酸と炭素数2～4のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～300のポリアルキレングリコールとのハーフアミド；トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートなどの二官能(メタ)アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレートなどの(ポリ)アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ)アリルスルホネート、2-(メタ)アクリロキシエチルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-(メタ)アクリロキシブチルスルホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、クロトン酸メチル、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの(メタ)アクリル酸と炭素数1～22個のアルコールとのエステル；メチル(メタ)アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素数1～22個のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどのビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレートなどのアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート類；ブタジエン、イソブレン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエンなどのジエン類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどの不飽和アミド類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどの不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの不飽和エステル類；(メタ)アクリル酸

アミノエチル、(メタ)アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジンなどの不飽和アミン類；ジビニルベンゼンなどのジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレートなどのシアヌレート類；

(メタ)アリルアルコール、グリシジル(メタ)アリルエーテルなどのアリル類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、などのビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサナービス(プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサナービス(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサナー(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサナー(1-プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサナービス(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサナービス(1-プロピル-3-メタクリレート)などのシロキサン誘導体；メトキシポリエチレングリコール、エトキシポリエチレングリコール、プロポキシポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、プロポキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールなどのアルコキシポリアルキレングリコールとメタクリル酸とのエステル化物などを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0032】上記その他の単量体(IV)は、溶解性パラメーター δ が $20\text{MPa}^{1/2}$ 以下である疎水性単量体(V)を含むことが好ましい。

【0033】溶解性パラメーター δ が $20\text{MPa}^{1/2}$ 以下である疎水性単量体(V)としては、スチレン、プロモスチレン、クロロスチレン、メチルスチレンなどのス

チレン類、1,3-ブタジエン、イソブレン、イソプレンなどのジエン類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸エステル類、ヘキセン、ヘプテン、デセン等の α -オレフィン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類、酢酸ビニル等のビニルエステル類、酢酸アリル等のアリルエステル類等を挙げることができる。これらの中でも、分子内にエステル結合を有さないスチレン類、アルキルビニルエーテル類を用いることが好ましい。

【0034】単量体(I)、(II)及び(III)を含む単量体混合物(K)が、さらに溶解性パラメーター δ が $20\text{MPa}^{1/2}$ 以下である疎水性単量体(V)を含むことによって、水媒体中で重合反応を行う際、単量体(I)の相溶化剤として働き、単量体(I)を均一に共重合させることができる。その結果、得られた共重合体の分離を抑えることができ保存安定性を向上させることができる。

【0035】なお、溶解性パラメーター(Solubility Parameter Value) δ はPOLYMER HANDBOOK/4th EDITION (JOHN WILEY & SONS, INC.)のV I 章Solubility Parameter Values項のTABLE3の値(E値：モル蒸発エネルギー、V値：モル体積を表す。)を用いて式(1)

【0036】

【数1】

$$\delta = \left(\frac{\sum n_i E_i}{\sum n_i V_i} \right)^{1/2} \quad (1)$$

【0037】から計算することができる。

【0038】例としてスチレン、エチルビニルエーテル、メタクリル酸メチルのE値(J/mol)、V値(cm^3/mol)、 δ 値($\text{MPa}^{1/2}$)を表1に示した。

【0039】

【表1】

		n	E (J/mol)	V (cm ³ /mol)	δ (MPa ^{1/2})
スチレン	CH ₂ =	1	4310	28.5	18.9
	-CH=	1	4310	13.5	
	Ph-	1	31940	71.4	
	Σ		40560	113.4	
エチルビニルエーテル	CH ₂ =	1	4310	28.5	15.1
	-CH=	1	4310	13.5	
	-O-	1	3350	3.8	
	-CH ₂ -	1	4940	16.1	
	-CH ₃	1	4710	33.5	
	Σ		21820	95.4	
メタクリル酸メチル	CH ₂ =	1	4310	28.5	18.3
	>C=	1	4310	-5.5	
	-COO-	1	18000	18	
	-CH ₃	2	9420	66	
	Σ		38040	107	

【0040】単量体(V)は、単量体混合物(K)に対して0.01~30重量%の範囲で用いることができ、単量体(I)~(III)の共重合性の向上と優れた流動性を得るには0.1~30重量%の範囲が好ましく、0.3~20重量%の範囲がさらに好ましく、1~10重量%の範囲がさらに好ましい。

【0041】本発明の共重合体(A)の繰り返し単位は、重量比で(I)/(II)/(III)/(I+II+III)/(I+II+III+V)=0.01~4/5~96.99/94.99~3/0~50、好ましくは0.1~3.5/50~95/49.9~5/0~30、さらに好ましくは0.2~3.3/60~92/38.8~8/0~20の範囲であることが好ましい。共重合体(A)の重量平均分子量は5,000~200,000、好ましくは10,000~150,000、さらに好ましくは10,000~100,000である。これらの成分比率と重量平均分子量の範囲を外れると高い減水性能と、低い空気連行性を有するセメント添加剤が得られない。

【0042】共重合体(A)を得る方法は、特に限定されず、例えば重合開始剤を用いての溶液重合や塊状重合などの公知の重合方法を採用できる。

【0043】重合方法は、回分式でも連続式でも行なうことができ、その際必要に応じて使用される溶媒としては、公知のものを使用でき特に限定されない。そのような溶剤としては、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘプタンなどの芳香族あるいは脂肪族炭化水素類；酢酸エチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；などが挙げられるが、単量体混合物及び得られるポリカルボン酸の溶解性からは、水および炭素数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上を用いることが好ましい。

【0044】また、単量体混合物(K)を水系媒体中で重合するに際しては、単量体混合物(K)中に重合開始剤を投入して重合を行う方法が単量体混合物(K)の共重合性アップと得られた重合体の保存安定性の向上の面から好ましい。また、重合開始剤を反応容器に逐次滴下

する方法で重合反応を行えば、得られた重合体の分子量分布をシャープにすることができ、セメント分散性が向上する。重合方法を例示すると、①反応容器に単量体混合物(K)のすべてを仕込み、重合開始剤を反応容器内に添加することによって重合反応を行う重合方法、②反応容器に単量体混合物(K)の一部を仕込み、重合開始剤と残りの単量体(K)を反応容器内に添加する方法等を挙げることができる。さらに、重合中の反応容器内の水の濃度を50%以下に維持して重合反応を行うと単量体混合物(K)の共重合性と得られた重合体の保存安定性が向上する。

【0045】重合開始剤としては、公知のものを使用でき特に限定されない。このような重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩；過酸化水素；アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどのパーオキシド；などを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。この際、促進剤として亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸などの還元剤；エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシンなどのアミン化合物；などの1種又は2種以上を併用することもできる。

【0046】連鎖移動剤も必要に応じて使用できる。連鎖移動剤としては、公知のものを使用でき特に限定されないが、例えばメルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカブタン、ヘキサデカンチオール、デカンチオール、四塩化炭素、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマー、タービノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジベンテン、2-アミノプロパン-1-オールなどを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0047】重合温度は、用いられる重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められるが、通常0～150℃の範囲内で行なわれる。

【0048】このようにして得られた本発明の共重合体(A)は、そのままでもセメント混和剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミンなどが好ましいものとして挙げられる。

【0049】本発明の共重合体(A)は、固形分換算でセメント重量の0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%となる比率の量を添加すれば良い。添加量が0.01重量%未満では性能的に不十分であり、逆に10重量%を超える量を使用しても経済性の面から不利となる。

【0050】本発明の共重合体(A)を添加する対象となるセメントペースト、モルタル、コンクリートは、一般に、セメント、水、細骨材、粗骨材から適宜選んで構成されるが、フライアッシュ、高炉スラグ、シリカヒューム、石灰石などの微粉体を添加しても良い。使用するセメントとしては、普通ポルトランドセメントが一般的であるが、その他にも、例えば早強、超早強、中庸熟、白色などのポルトランドセメントや、アルミナセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカセメントなどの混合ポルトランドセメントなども使用できる。コンクリート1m³あたりのセメント使用量、単位水量にはとりたてて制限はないが、高耐久性・高強度のコンクリートを製造する意味合いからは、単位水量100～185kg/m³、水/セメント比=10～70、好ましくは単位水量120～175kg/m³、水/セメント比=20～65%が推奨される。

【0051】又、本発明のセメント添加剤は、公知のセメント分散剤と併用することが可能である。併用する公知のセメント分散剤としては、例えばリグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；特開平1-113419の如くアミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物、などのアミノスルホン酸系；特開平7-267705の如く(a)成分としてポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系化合物と(メタ)アクリル酸系化合物との共重合体及び/又はその塩、(b)成分としてポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び/又はその加水分解物及び/又はその塩、(c)成分としてポリアルキレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル系化合物とポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び/又はその塩からなるセメント用分散剤、特許公報第250

8113号の如くA成分として(メタ)アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと(メタ)アクリル酸(塩)との共重合体、B成分として特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C成分として特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤、特開昭62-216950の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル或いはポリエチレン(プロピレン)グリコールモノ(メタ)アリルエーテル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特開平1-226757の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特公平5-36377の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)或いはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合体、特開平4-149056の如くポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテルとマレイン酸(塩)との共重合体、特開平5-170501の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)、アルカンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体、特開平6-191918の如くポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸(塩)、(メタ)アリルスルホン酸(塩)或いはp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩)からなる共重合体、特開平5-43288の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、或いはその加水分解物またはその塩、特公昭58-38380の如くポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸、及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、或いはその塩またはそのエステル、特公昭59-18338の如くポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、特開昭62-119147の如くスルホン酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル及び必要によりこれと共重合可能な単量体からなる共重合体、或いはその塩、特開平6-271347の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物、特開平6-298555の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸

との共重合体と末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物、などのポリカルボン酸(塩)；などを挙げることができ、これら公知のセメント分散剤の複数の併用も可能である。

【0052】尚、これら公知のセメント分散剤を併用する場合には、使用するセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的に決められないが、本発明のセメント添加剤と公知のセメント分散剤との配合重量比は5～95：95～5、好ましくは10～90：90～10の範囲内である。

【0053】更に、本発明のセメント添加剤は、以下に例示する様な、他の公知のセメント添加剤(材)と組み合わせ使用することができる。

【0054】(1) 水溶性高分子物質：ポリアクリル酸(ナトリウム)、ポリメタクリル酸(ナトリウム)、ポリマレイン酸(ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸共重合体のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の非イオン性セルローズエーテル類；酵母グルカンやキサンタンガム、 β -1,3グルカン類(直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、バラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等)等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

【0055】(2) 高分子エマルジョン：(メタ)アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

【0056】(3) 遅延剤：グルコン酸、グルコヘプト酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アビトース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖などのオリゴ糖、又はデキストリンなどのオリゴ糖、又はデキストランなどの多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミン

ペンタ(メチレンホスホン酸)及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

【0057】(4) 早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

【0058】(5) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

【0059】(6) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

【0060】(7) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

【0061】(8) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

【0062】(9) オキシアルキレン系消泡剤：(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の(ポリ)オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の(ポリ)オキシアルキレン(アルキル)アリールエーテル類；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシシン-2,5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の(ポリ)オキシアルキレンアルキル(アリール)エーテル硫酸エステル塩類；(ポリ)オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

【0063】(10) アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

【0064】(11) アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

【0065】(12) リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

【0068】(13) 金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

【0067】(14) シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

【0068】(15) AE剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

【0069】(16) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアシルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

【0070】(17) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

【0071】(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

【0072】(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアル

キルエーテル類；2-メチル-2、4-ペンタンジオール等のアルカンジオール類等。

【0073】(20) 膨張材：エトリンガイト系、石炭系等。

【0074】その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石膏等を挙げることができ、これら公知のセメント添加剤（材）の複数の併用も可能である。

【0075】

【実施例】以下実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。なお、例中に特に断りのない限り％は重量％を表すものとする。

【0076】製造例1

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメタノール100.87 gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で60度まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23個）111.18 g、ブトキシポリプロピレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシドの平均付加モル数20個）1.41 g、メタクリル酸 22.41 g、メタノール33.41 g、および連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸 0.77 gを混合したモノマー溶液 169.1 gを4時間、ならびにアゾビスイソブチロニトリル1.55 gを溶かしたメタノール溶液 30 gを5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて60度に温度を維持し、重合反応を完結させ、メタノールを留去し、水を加え水酸化ナトリウム水溶液で中和後、重量平均分子量 25600の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体（1）を得た。

【0077】製造例2

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメタノール100.87 gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で60度まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23個）111.18 g、ノニルオキシポリプロピレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシドの平均付加モル数20個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）1.41 g、メタクリル酸 22.41 g、メタノール33.41 g、および連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸 0.77 gを混合したモノマー溶液 169.5 gを4時間、ならびにアゾビスイソブチロニトリル1.55 gを溶かしたメタノール溶液 30 gを5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて60度に温度を維持し、重合反応を完結させ、メタノールを留去し、水を加

え水酸化ナトリウム水溶液で中和後、重量平均分子量 32700 の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体 (2) を得た。

【0078】製造例3

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメタノール100.87 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で60度まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23個）111.18 g、メトキシポリプロピレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシドの平均付加モル数20個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）1.41 g、メタクリル酸 22.41 g、メタノール33.41 g、および連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸 0.38 gを混合したモノマー溶液 169.5 g を4時間、ならびにアゾビスイソブチロニトリル1.55 g を溶かしたメタノール溶液 30 g を5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて60度に温度を維持し、重合反応を完結させ、メタノールを留去し、水を加え水酸化ナトリウム水溶液で中和後、重量平均分子量 24300 の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体 (3) を得た。

【0079】製造例4

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）106.07 g、ヘプタデカノキシポリプロピレングリコールポリエチレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシドの平均付加モル数24個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）0.69 g、メタクリル酸メチル4.16 g、メタクリル酸 22.08 g、水34.21 g、3-メルカプトプロピオン酸 1.37 gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に6.87重量%過硫酸アンモニウム水溶液22.38 g を5時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持して重合反応を完結させ、水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量 23,400 の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体 (4) を得た。

【0080】製造例5

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）163.09 g、ヘプタデカノキシポリプロピレングリコールポリエチレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシドの平均付加モル数24個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）1.09 g、エチルビニルエーテル10.95 g、メタクリル酸 34.86 g、水49.22 g、3-メルカプトブ

ロピオン酸 2.28 gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で60℃まで加熱した。次に6.87重量%2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）ジハイドロクロライド水溶液35.22 gを5時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて60℃に温度を維持して重合反応を完結させ、水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量 21,900 の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体 (5) を得た。

【0081】製造例6

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）106.07 g、ヘプタデカノキシポリプロピレングリコールポリエチレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシドの平均付加モル数24個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）0.69 g、スチレン4.16 g、メタクリル酸 22.08 g、水34.21 g、3-メルカプトプロピオン酸 1.44 gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に6.87重量%過硫酸アンモニウム水溶液22.31 gを5時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持して重合反応を完結させ、水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量 17,500 の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体 (6) を得た。

【0082】製造例7

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数90個）87.16 g、ヘプタデカノキシポリプロピレングリコールポリエチレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシドの平均付加モル数24個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）0.52 g、メタクリル酸 12.25 g、水66.27 g、3-メルカプトプロピオン酸 1.92 gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に3.66重量%過硫酸アンモニウム水溶液34.41 gを5時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持して重合反応を完結させ、水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量 56,200 の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体 (7) を得た。

【0083】製造例8

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数90個）84.07 g、ヘプタデカノキシポ

リブロビレングリコールポリエチレングリコールモノメタクリレート（プロビレンオキシドの平均付加モル数24個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）0.52g、スチレン3.09g、メタクリル酸11.81g、水63.92g、3-メルカプトプロピオン酸1.92gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に3.66重量%過硫酸アンモニウム水溶液31.42gを5時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持して重合反応を完結させ、水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量54,400の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体(8)を得た。

【0084】製造例9

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数90個）49.73g、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）49.73g、ヘプタデカノキシポリブロビレングリコールポリエチレングリコールモノメタクリレート（プロビレンオキシドの平均付加モル数24個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）0.63g、メタクリル酸16.95g、水53.87g、3-メルカプトプロピオン酸3.33gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に6.06重量%過硫酸アンモニウム水溶液22.76gを5時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持して重合反応を完結させ、水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量18,000の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体(9)を得た。

【0085】製造例10

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数90個）47.85g、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）47.85g、ヘプタデカノキシポリブロビレングリコールポリエチレングリコールモノメタクリレート（プロビレンオキシドの平均付加モル数24個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）0.63g、スチレン3.75g、メタクリル酸19.93g、水51.37g、3-メルカプトプロピオン酸3.31gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に5.46重量%過硫酸アンモニウム水溶液25.26gを5時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持して重合反応を完結させ、水

酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量12,200の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体(10)を得た。

【0086】製造例11

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイソプロピルアルコール101.06gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23個）111.88g、ヘプタデカノキシポリブロビレングリコールモノメタクリレート（プロビレンオキシドの平均付加モル数24個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）0.7g、メタクリル酸22.41g、イソプロピルアルコール31.62g、および連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.19gを混合したモノマー溶液168.75gを4時間、ならびに%2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）ジハイドロクロライド1.55gを溶かしたイソプロピルアルコール溶液30gを5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、イソプロピルアルコールを留去し、水を加え水酸化ナトリウム水溶液で中和後、重量平均分子量21,300の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体(11)を得た。

【0087】製造例12

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）106.07g、ヘプタデカノキシポリブロビレングリコールポリエチレングリコールモノメタクリレート（プロビレンオキシドの平均付加モル数24個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個）0.69g、メタクリル酸22.08g、水34.21g、3-メルカプトプロピオン酸1.37gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に6.87重量%過硫酸アンモニウム水溶液22.38gを5時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持して重合反応を完結させ、水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量24,800の共重合体水溶液からなる本発明の共重合体(12)を得た。

【0088】比較製造例1

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメタノール100.42gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で60℃まで加熱した。次にメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23個）98.51g、ノニルオキシポリブロビレンポ

リエチレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシドの平均付加モル数20個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個、）14.07g、メタクリル酸22.41g、メタノール33.41gおよび3-メルカプトプロピオン酸0.77gを混合したモノマー溶液を4時間、ならびにアゾビスイソブチロニトリル1.55gを含むメタノール溶液30gを5時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて60℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。メタノールを留去し、水を加え水酸化ナトリウム水溶液で中和後、重量平均分子量27400の共重合体水溶液からなる比較共重合体（1）を得た。

【0089】比較製造例2

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25個）106.07g、メタクリル酸メチル4.16g、メタクリル酸22.08g、水34.21g、3-メルカプトプロピオン酸1.37gを仕込み、攪拌下で反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次に6.87重量%過硫酸アンモニウム水溶液22.38gを5時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持して重合反応を完結させ、水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量22.4 *

*00の共重合体水溶液からなる比較共重合体（2）を得た。

【0090】

【モルタル試験1】本発明の共重合体（1）～（3）と比較共重合体（1）をそれぞれ添加したモルタルを調製し、フロー値の経時変化およびモルタル均一時間を測定した。

【0091】試験に使用した材料およびモルタル配合は、太平洋普通ポルトランドセメント600g、豊浦標準砂600g、本発明共重合体（1）～（3）および比較共重合体（1）を含む水210gである。

【0092】＜モルタル試験方法1＞モルタルはモルタルミキサーにより機械練りでセメントと砂を低速で30秒間空練りし、ついで剤込みの水を投入して3分間混練して調製した。ついで、調製したモルタルを注水後5分後、30分後、60分後、90分後にそれぞれ、直径55mm、高さ55mmの中空円筒にモルタルを詰め、次に、円筒を垂直に持ちあげた後、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均値をフロー値とした。また、連行空気量は、モルタル500mlの重量を測定し、モルタルの容量と重量から連行空気量を算出した。結果を表2に示した。

【0093】

【表2】

		添加量 (wt%/セメント) ¹⁾	フロー値(mm)(上段) 連行空気量(%) (下段)			
			5分後	30分後	60分後	90分後
実施例1	本発明の共重合体(1)	0.15	115 2.6	102 2.3	99 2.8	89 3.4
実施例2	本発明の共重合体(2)	0.15	111 2.6	99 1.9	89 2.2	77 2.2
実施例3	本発明の共重合体(3)	0.15	133 1.5	128 1.6	125 1.0	118 1.3
比較例1	比較共重合体(1)	0.15	73 1.5	65 1.6	125 1.0	85 1.3
比較例2	PC	0.15	100 14.6	102 9.4	96 7.5	89 8.1

1)セメント重量に対する固形分重量%

【0094】表1の結果から、比較例1の比較共重合体（1）を用いたモルタルでは、5分後のフロー値は73mm、連行空気量1.5%であり、連行空気量は充分低減できているが、モルタルフロー値が73mmとセメント分散性能が非常に低い、しかしながら、実施例1～3の本発明の共重合体（1）～（3）を用いたモルタルでは、5分後のフロー値および連行空気量は本発明の共重合体（1）の場合、フロー値115mm、空気量2.6%、本発明の共重合体（2）ではフロー値111mm、連行空気量2.6%、本発明の共重合体（3）ではフロー値133mm、空気量1.5%といずれも良好なセメント分散性能と充分な連行空気量の低減を実現していることがわかる。

【0095】本発明の共重合体（1）～（3）が良好なセメント分散性能と連行空気量を低減している理由とし

ては、比較共重合体（1）は単量体（1）を10%も導入しているのに対して、本発明の共重合体（1）～

（3）では単量体（1）を1%しか導入していないことに起因すると考えられる。比較共重合体（1）では、疎水性の非常に強い空気連行性を低減する単量体（1）を10%も導入しているために、連行空気量は低減できたものの、その強い疎水性故に比較共重合体（1）自身の疎水性が非常に強くなりセメント分散性能が低下したと考えられる。しかしながら、本発明の共重合体（1）～（3）では単量体（1）の導入量が1%と少量であるので本発明の共重合体（1）～（3）自身の疎水性を上げることなく、空気連行性を低減する単量体（1）を導入でき、良好なセメント分散性能と充分な空気連行性の低減を可能にしていると考えられる。

【0096】以上のように、非常に少量で連行空気量を

低減する効果を有する単量体(1)を重合体に導入することにより、充分な空気連行性の低減と良好なセメント分散性能を同時に達成することができる。

【0097】

【モルタル試験2】本発明の共重合体(4)～(10)と比較共重合体(1)をそれぞれ添加したモルタルを調製し、フロー値の経時変化およびモルタル均一時間を測定した。

【0098】試験に使用した材料およびモルタル配合は、太平洋普通ポルトランドセメント800g、豊浦標準砂800g、本発明共重合体(4)～(10)および比較共重合体(1)を含む水200gである。

* 【表3】

		添加量 (wt%/セメント) ¹⁾	AE剤 ²⁾ 添加量 (wt%/セメント) ¹⁾	フロー値 (mm)	空気量 (vol%)
実施例4	本発明の共重合体(4)	0.28	—	153	2.3
実施例5	本発明の共重合体(5)	0.23	—	152	3.3
実施例6	本発明の共重合体(6)	0.29	—	149	2.0
実施例7	本発明の共重合体(7)	0.44	—	160	2.5
実施例8	本発明の共重合体(8)	0.45	—	168	2.3
実施例9	本発明の共重合体(9)	0.41	—	161	2.9
実施例10	本発明の共重合体(10)	0.43	—	138	5.4
実施例11	本発明の共重合体(11)	0.26	—	147	3.3
実施例12	本発明の共重合体(12)	0.26	—	150	2.4
実施例13	本発明の共重合体(6)	0.29	0.01	168	15.3
実施例14	本発明の共重合体(6)	0.29	0.003	161	7.2
実施例15	本発明の共重合体(11)	0.26	0.01	167	16.8
実施例16	本発明の共重合体(11)	0.26	0.003	158	8.1
比較例3	比較共重合体(1)	0.45	—	86	1.9

1)セメント重量に対する固形分重量%

2)AE剤としてヴィンソル(山宗化学製)を用いた

【0101】表3の結果から比較例3の比較共重合体(1)を用いたモルタルのフロー値が86mmであるのに対して、実施例4～12の本発明の共重合体(4)～(12)を用いたモルタルではフロー値が147～168mmと優れた流動性であることがわかる。また、実施例13～16に本発明の共重合体(6)及び(11)にAE剤を併用した結果を示した。AE剤を併用すると任意に連行空気量を調整することができる。

【0102】

【保存安定性試験】単量体(1)を共重合体中に導入した本発明の共重合体(4)～(6)、(12)の10重%

* 【0099】<モルタル試験方法2>モルタルはモルタルミキサーにより機械練りでセメントと砂を低速で30秒間空練りし、ついで剤込みの水を投入して5分間混練して調製した。ついで、調製したモルタルを直径55mm、高さ50mmの中空円筒にモルタルを詰め、次に、円筒を垂直に持ちあげた後、テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均値をフロー値とした。また、連行空気量は、モルタル500mlの重量を測定し、モルタルの容量と重量から連行空気量を算出した。結果を表3に示した。

【0100】

※量%水溶液の50℃での保存安定性試験、および単量体(1)を導入していない比較共重合体(2)に消泡剤であるヘプタデカノキシポリプロピレングリコールポリエチレングリコール(プロピレンオキシドの平均付加モル数2.4個、エチレンオキシドの平均付加モル数3個)を比較共重合体(2)に対して0.5重量%別添加した比較共重合体(2)の10重量%水溶液の50℃での保存安定性試験を行った。一ヶ月後の保存安定性結果を表4に示した。

【0103】

【表4】

	用いた共重合体	1ヶ月後の10%水溶液の状態	保存安定性
実施例17	本発明の共重合体(4)	気液界面に若干の分離物が析出した	○
実施例18	本発明の共重合体(5)	分離物ほとんどなし	◎
実施例19	本発明の共重合体(6)	分離物ほとんどなし	◎
実施例20	本発明の共重合体(12)	気液界面に少し分離物が析出した	△
比較例4	比較共重合体(2)	消泡剤が完全に気液界面に分離した	×

【0104】消泡剤を別添加した比較共重合体(2)の水溶液では、消泡剤が完全に気液界面に分離した、しかしながら実施例(12)の本発明の共重合体(12)の水溶液では少し分離物が析出したものの分離物の量は比較例(2)よりも少なくなっていた。さらに、疎水性単量体(V)を用いた実施例(17)～(19)の本発明の共重合体(4)～(6)の水溶液ではさらに分離物は少なくなり、実施例(18)、(19)の本発明の共重

合体(5)、(8)の水溶液では分離物はなく特に保存安定性に優れていることがわかる。

【0105】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の共重合体を用いれば、空気連行性を充分に低減することができるので、所望のモルタルやコンクリートの強度を容易に得ることができる。また、優れたセメント分散性および分散保持性を有するので、モルタルやコンクリートの作業性

を向上させることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード(参考)

// C 0 4 B 103:30

103:32

(72)発明者 枚田 健

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

F ターム(参考)

4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AC07

BA02 BA03 BA04 BA05 BA06

BA07 BA08 BA09 BA10 BA12

BA13 BA14 BA18 BA29 CB02

CB03 CB07 CB09 CC02

4J100 AB02S AB02T AB03S AB04S

AB04T AB07S AB08T AB09T

AB16S AD03S AD07S AE03T

AE04T AE09S AE10S AE18S

AE19S AE77S AG01S AG04S

AG04T AG10T AJ03R AJ03S

AK01R AK03R AK08R AL03S

AL03T AL04S AL05T AL08P

AL08Q AL08S AL09S AL10S

AL62S AL63S AL66S AL83S

AM02S AM03S AM15S AM19S

AM21S AM35S AM39S AP01S

AQ12S AS01S AS02S AS02T

AS03S AS03T AS07S BA02S

BA03S BA04P BA04Q BA08P

BA08Q BA08S BA29S BA56S

BA81S BB01S BC43S BC54S

BC75S CA03 CA06 FA03

JA15 JA67

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319054

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
C08F220/06
C08F220/26
C08F290/06
// C04B103:30
C04B103:32

(21)Application number : 11-303803

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 26.10.1999

(72)Inventor : YUASA TSUTOMU
NAGARE KOICHIRO
KAWAKAMI HIROKATSU
HIRATA TAKESHI

(30)Priority

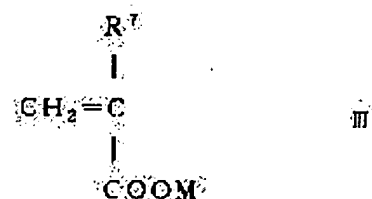
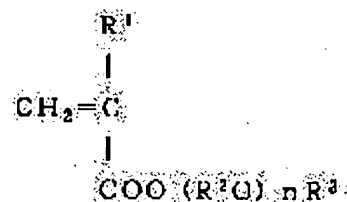
Priority number : 11061329 Priority date : 09.03.1999 Priority country : JP

(54) CEMENT ADDITIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an additive capable of effectively decreasing air entrainment and having excellent fluidity holding property by containing a copolymer obtained by copolymerizing 2 kinds of polyalkylene glycol ester monomers, a carboxylic acid monomer and other monomers copolymerizable therewith in a specific ratio.

SOLUTION: The cement additive contains the copolymer obtained by copolymerizing 0.0-4 wt.% (expressed by % hereafter) polyalkylene glycol ester monomer expressed by formula I, 5-96.99% polyalkylene glycol ester monomer expressed by formula II, 94.99-3% carboxylic acid monomer expressed by formula III and 0-50% other



monomer polymerizable therewith. As other monomer, one containing 0.01-30 wt.% hydrophobic monomer having ≤ 20 MPa^{1/2} solubility parameter to a monomer mixture is preferable. In the formula, each of R_{1,4,7} expresses H or methyl group, each of R_{2O} and R_{5O} expresses a 2-18C oxyalkylene, each of R_{3,6} is a 1-30C hydrocarbon, each of (m) and (n) expresses 2-300 and M expresses H, a 1-2-valent metal, NH₄ or an organic amine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

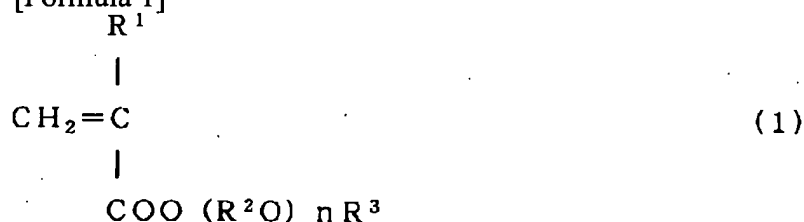
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

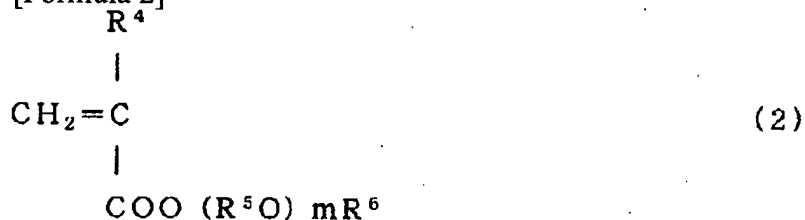
[Claim 1] The following general formula (1)

[Formula 1]



(However, the inside R¹ of a formula expresses hydrogen or a methyl group.) R²O expresses one sort or two sorts or more of mixture of the oxy-alkylene machine of carbon numbers 2-18, and more than 50 mol % of the oxy-alkylene machine is the oxy-alkylene machine of carbon numbers 3-18. When the oxy-alkylene machine of carbon numbers 2-18 is two or more sorts, even if it has added in the shape of a block, you may add in the shape of random. R³ expresses the hydrocarbon group of carbon numbers 1-30, and n is the number of average addition mols of an oxy-alkylene machine, and expresses the number of 2-300. Polyalkylene glycol-ester monomer (I) shown 0.01 - 4 % of the weight, the following general formula (2)

[Formula 2]



(However, the inside R⁴ of a formula expresses hydrogen or a methyl group, and R⁵O expresses one sort or two sorts or more of mixture of the oxy-alkylene machine of carbon numbers 2-18.) When more than 50 mol % of the oxy-alkylene machine is an oxyethylene machine and an oxy-alkylene machine is two or more sorts, even if it has added in the shape of a block you may add in the shape of random, and R⁶ expresses the hydrocarbon group of carbon numbers 1-30, and m is the number of average addition mols of an oxy-alkylene machine, and expresses the number of 2-300. Polyalkylene glycol-ester monomer (II) shown 5 - 96.99 % of the weight, the following general formula (3)

[Formula 3]



R7 -- hydrogen or a methyl group -- expressing -- M -- hydrogen, univalent metal, and a divalent metal - ammonium or an organic amine is expressed Monomer (IV) 0-50% of the weight of others (however, the sum total of (I), (II), and (III) (IV) is 100 % of the weight.) in which 94.99 - 3 % of the weight (III) of carboxylic-acid monomers shown, these monomers, and copolymerization are possible The cement additive which comes to contain the copolymer (A) obtained by carrying out the polymerization of the included monomer mixture (K).

[Claim 2] The above and other monomers (IV) are cement additives according to claim 1 characterized by being that in which monomer mixture (K) contains the hydrophobic monomer (V) whose soluble parameters delta are 1/2 or less 20MPa(s) 0.01 to 30% of the weight.

[Claim 3] Cement admixture which comes to contain the cement additive of a publication in an air entraining agent and any 1 term of claims 1-2 at least.

[Claim 4] The manufacture method of a cement additive given in any 1 term of the claims 1-2 performed by facing carrying out a polymerization using the above-mentioned monomer mixture (K), and supplying a polymerization initiator in monomer mixture (K).

[Translation done.]